

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 7月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-193272

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-193272 ]

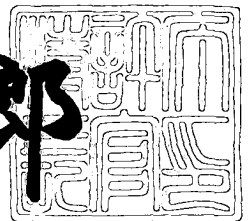
出 願 人  
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3029586

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2465757

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00  
G03F 7/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 松村 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性組成物および感光性平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 2】 ポリハロメチルトリアジン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の感光性組成物。

【請求項 3】 親水性表面を有する支持体上に、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版において、該 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項 4】 前記感光性組成物が、ポリハロメチルトリアジン化合物を含有することを特徴とする請求項 3 記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性組成物及び感光性平版印刷版に関し、詳しくは高感度で、かつ保存安定性及び耐刷性に優れる感光性組成物及び感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来技術】

一般に、平版印刷版では画像露光後、露光部分を硬化させ、未露光部分を溶解

除去した後、水洗処理、フィニッシャーガム処理を行い、平版印刷版を得ている。近年、高い解像力と鮮鋭性を得るため、画像情報に基づいてレーザー光によるデジタル露光を行った後、現像処理して平版印刷版を作製する方法が検討されている。その一例を挙げると、通信回線により伝送される画像信号や電子製版システム、画像処理システム等からの出力信号により露光光源を変調し、感光材料に直接走査露光を行って平版印刷版を作製するシステムである。

## 【 0 0 0 3 】

しかし、従来型のジアソ樹脂を用いる平版印刷版用材料では、デジタル露光によるレーザー光の発振波長に併せた分光増感法及び高感度化が困難であるという問題を抱えていた。

## 【 0 0 0 4 】

近年、光重合開始剤を含有する光重合性の感光層を有した平版印刷版用材料が、レーザー光に適した高感度化が可能のためレーザー光によるデジタル露光向けに注目されてきている。このレーザー光源でデジタルデータを記録するCTP (Computer To Plate) 用の版材に対しては、記録を短時間で行う目的から、より高感度であることが求められている。

## 【 0 0 0 5 】

光重合開始剤を含有する光重合性の感光層を有した平版印刷版用材料においては、用いる光重合開始剤としては、露光により、イメージワイズにラジカルが発生すること、また、そのラジカルを開始種としてラジカル連鎖重合が起きることから高感度での画像記録に適しているといわれている。

## 【 0 0 0 6 】

従来より、上述の高感度化を達成するための様々な方法が提案されている。その一つの方法として、モノマー（付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体）構造中に、3級アミノ基を導入する方法が、例えば、特開昭63-277653号、同63-260909号、特開平1-105238号、同1-203413号等で提案されている。しかしながら、これら提案された方法では、感度や耐刷力に対してはある程度の効果は認められるものの、十分とは言えなかった。また、平版印刷版を長期間保存した際に、感度の低下が起きるという欠点を有して

おり、早急な改良が要望されているのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、高感度で、かつ保存安定性及び耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【 0 0 0 9 】

1. A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物であることを特徴とする感光性組成物。

【 0 0 1 0 】

2. ポリハロメチルトリアジン化合物を含有することを特徴とする前記1項記載の感光性組成物。

【 0 0 1 1 】

3. 親水性表面を有する支持体上に、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物を塗設した感光性平版印刷版において、該A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【 0 0 1 2 】

4. 前記感光性組成物が、ポリハロメチルトリアジン化合物を含有することを特徴とする前記3項記載の感光性平版印刷版。

## 【 0 0 1 3 】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物において、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体として、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物を用いることにより、感度及び耐刷性が向上すると共に、長期保存における感度安定性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を実現できることを見だし、本発明に至った次第である。

## 【 0 0 1 4 】

以下、本発明の感光性組成物の詳細について説明する。

本発明の感光性組成物は、その主な構成として、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体として、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物とB) 光重合開始剤とC) 高分子結合剤である。

## 【 0 0 1 5 】

はじめに、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体について説明する。

本発明で用いることのできる付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体としては、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、芳香族ジイソシアネート、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物であることが特徴である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明でいう分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミ

ン、N、N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）アニリン、アリルジエタノールアミン、3-（ジメチルアミノ）-1，2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1，2-プロパンジオール、N、N-ジ（n-プロピル）アミノ-2，3-プロパンジオール、N、N-ジ（i s o-プロピル）アミノ-2，3-プロパンジオール、3-（N-メチル-N-ベンジルアミノ）-1，2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0017】

また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、1，2-フェニレンジイソシアネート、1，3-フェニレンジイソシアネート、1，4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2，4-ジイソシアネート、トリレン-2，5-ジイソシアネート、トリレン-2，6-ジイソシアネート、2，4-（ジイソシアネートメチル）ベンゼン、4，4'-ジイソシアネートビフェニル、1，3-ビス-（1-イソシアネート-1-メチル-エチル）ベンゼン、ジ-（4-イソシアネートフェニル）メタン等が挙げられるが、これに限定されない。

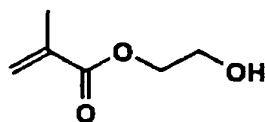
【0018】

また、分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、下記のMH-1～MH-13の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

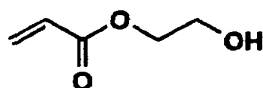
【0019】

【化1】

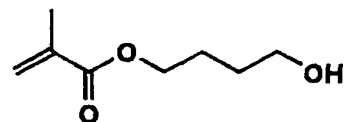
MH-1



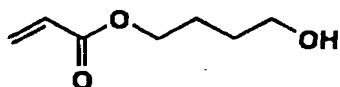
MH-2



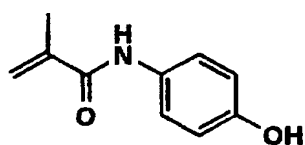
MH-3



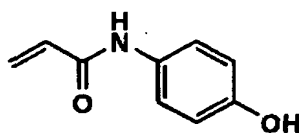
MH-4



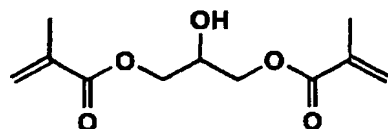
MH-5



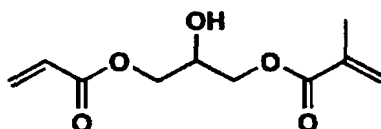
MH-6



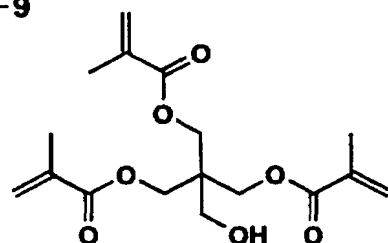
MH-7



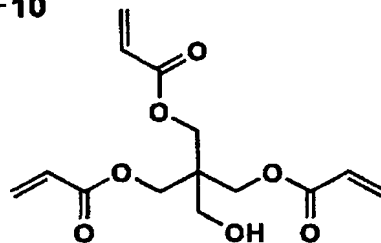
MH-8



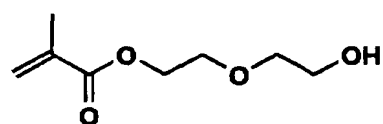
MH-9



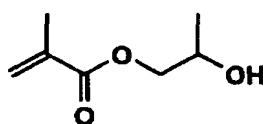
MH-10



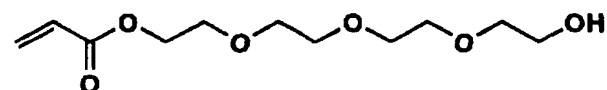
MH-11



MH-12



MH-13



【0020】

本発明に係る分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、芳香族ジイソシアネート、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結



合を含有する化合物の反応生成物は、通常ジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことができる。

#### 【 0 0 2 1 】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、芳香族ジイソシアネート及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 2 2 】

M-1：トリエタノールアミン（1モル）、1，4-フェニレンジイソシアネート（3モル）、例示化合物MH-1（3モル）の反応生成物

M-2：トリエタノールアミン（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（3モル）、例示化合物MH-2（3モル）の反応生成物

M-3：N-エチルジエタノールアミン（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（2モル）、例示化合物MH-2（2モル）の反応生成物

M-4：N-エチルジエタノールアミン（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（2モル）、例示化合物MH-8（2モル）の反応生成物

M-5：N-n-ブチルジエタノールアミン（1モル）、1，4-フェニレンジイソシアネート（2モル）、例示化合物MH-7（2モル）の反応生成物

M-6：p-トリルジエタノールアミン（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（2モル）、例示化合物MH-11（2モル）の反応生成物

M-7：3-ジエチルアミノ-1，2-プロパンジオール（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（2モル）、例示化合物MH-12（2モル）の反応生成物

これら本発明に係る付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物は、他の一般的な付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物と混合して使用しても差し支えない。混合し得る該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フ

エノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

## 【 0 0 2 3 】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

プレポリマーとしては、例えば、アジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに（メタ）アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸のようにエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に（メタ）アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に（メタ）ア

クリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO（エチレンオキシド）変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含むことができる。

【 0 0 2 6 】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含むリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、（メタ）アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【 0 0 2 7 】

その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286～p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 11～65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【 0 0 2 8 】

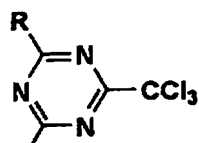
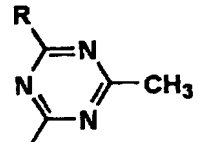
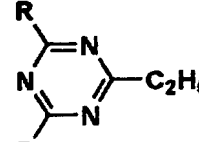
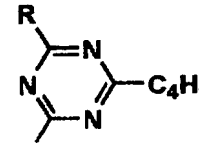
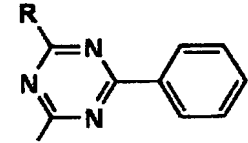
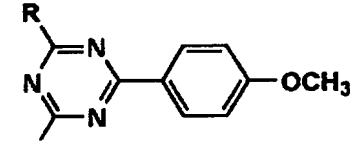
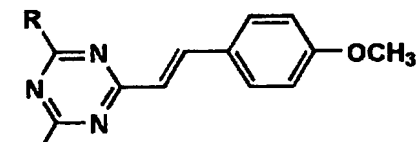
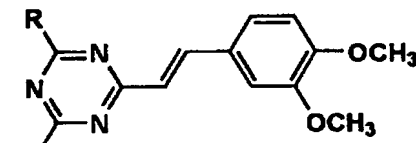
請求項2、4に係る発明においては、感光性組成物がポリハロメチルトリアジン化合物を含むことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明で用いることのできるポリハロメチルトリアジン化合物としては、1，3，5-トリアジンの2，4，6位の少なくとも一箇所に、トリクロロメチル基またはジクロロメチル基を有する構造が好ましい。具体的には、下記化合物を挙げられるが、これに限定されない。

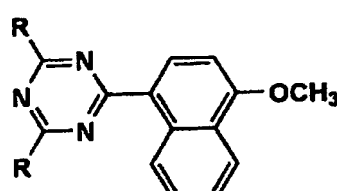
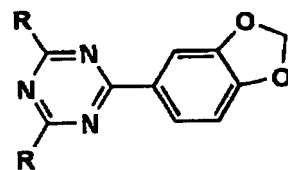
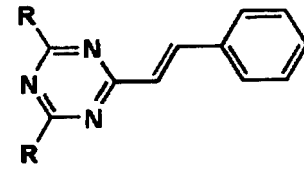
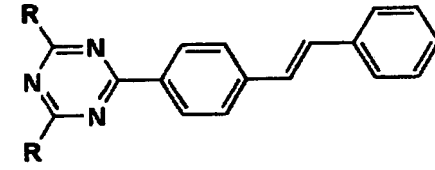
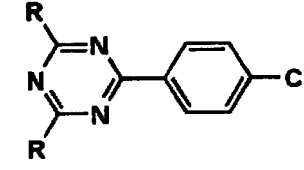
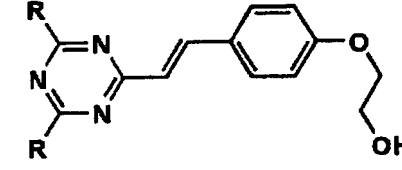
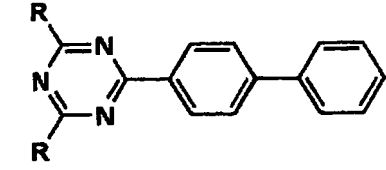
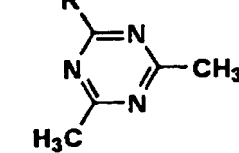
【 0 0 3 0 】

【化 2】

	R=CCl <sub>3</sub>	R=CHCl <sub>2</sub>
	TA-1	TB-1
	TA-2	TB-2
	TA-3	TB-3
	TA-4	TB-4
	TA-5	TB-5
	TA-6	TB-6
	TA-7	TB-7
	TA-8	TB-8

【 0 0 3 1 】

【化 3】

	R=CCl <sub>3</sub>	R=CHCl <sub>2</sub>
	TA-9	TB-9
	TA-10	TB-10
	TA-11	TB-11
	TA-12	TB-12
	TA-13	TB-13
	TA-14	TB-14
	TA-15	TB-15
	TA-16	TB-16

【 0 0 3 2 】

次いで、光重合開始剤について説明する。

本発明で用いることのできる光重合開始剤としては、例えば、J. コーサー (J. K o s a r) 著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化合物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は、英国特許第1, 4 5 9, 5 6 3号に開示されている。

【0033】

本発明で用いることのできる光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号、同61-9621号ならびに特開昭60-60104号記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号、同61-243807号記載の有機過酸化物；特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号ならびに米国特許第3, 567, 453号記載のジアゾニウム化合物；米国特許第2, 848, 328号、同第2, 852, 379号ならびに同第2, 940, 853号記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062b号、同37-13109号、同38-18015号ならびに同45-9610号記載の $o$ -キノンジアジド類；特公昭55-39162号、特開昭59-14023号ならびに「マクロモレキュルス (M a c r o m o l e c u l e s)」10巻, 1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号記載のアゾ化合物；特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109, 851号、同第126, 712号ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. I m a g. S c i. )」30巻,



174頁(1986年)記載の金属アレン錯体;特許2711491号及び同2803454号記載の(オキソ)スルホニウム有機硼素錯体;特開昭59-152396号、特開昭61-151197号記載のチタノセン類;「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(Coordination Chemistry Review)」84巻,85~277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体;特開平3-209477号記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体;四臭化炭素、特開昭59-107344号記載の有機ハロゲン化合物、トリアリールモノアルキルボレートアンモニウム塩、鉄アレン錯体等を挙げることができる。

## 【0034】

中でも好ましい化合物は、チタノセン類である。チタノセン類の具体例としては、例えば、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(IRUGACURE784:チバスペシャリティーケミカルズ社製)等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

## 【0035】

光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光層に増感色素を添加する。光源の波長付近に吸収極大波長を有する色素を用いることが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えば、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等、ケトアルコールボレート錯体が挙げられ、更に、欧州特許第 5 6 8, 9 9 3 号、米国特許第 4, 5 0 8, 8 1 1 号、同第 5, 2 2 7, 2 2 7 号、特開 2 0 0 1 - 1 2 5 2 5 5、特開平 1 1 - 2 7 1 9 6 9 号等に記載の化合物も用いることができる。

## 【 0 0 3 7 】

上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 2 5 2 5 5、特開平 1 1 - 2 7 1 9 6 9 号に記載のある組合せが挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、付加重合又は架橋可能な化合物 1 0 0 質量部に対して 0. 1 ~ 2 0 質量部である。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で 1 : 1 0 0 ~ 1 0 0 : 1 の範囲が好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の感光性平版印刷版は、光重合性感光層に高分子結合剤を含有する。

本発明で用いることのできる高分子結合剤としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等を挙げることができる。また、これらの高分子結合剤は、2 種以上併用してもよい。

## 【 0 0 4 0 】

本発明においては、高分子結合剤として好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体である。更に、高分子結合剤の共重合組

成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

#### 【0041】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートとのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

#### 【0042】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

#### 【0043】

さらに、本発明で用いる高分子結合剤では、他の共重合モノマーとして、下記1)～14)に記載の各モノマーを用いることができる。

#### 【0044】

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、o- (又は p-、m-) ヒドロキシスチレン、o- (又は p-、m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等、

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレ

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等、

3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えば、m- (又は p-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又は p-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等、

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等、

5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等、

6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【 0 0 4 5 】

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等、

8) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート

、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等、

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等

、

10) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等、

11) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等、

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等、

13) シアノ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-（又はm-, p-）シアノスチレン等、

14) アミノ基を有するモノマー、例えば、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

#### 【0046】

更に、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

また更に、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させることにより得られる不飽和結合含有ビニル系共重合体も、高分子結合剤として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

#### 【0047】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された重量平均分子量が1～20万であるものが好ましいが、この範

囲に限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

感光層組成物中における高分子重合体の含有量は、10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

更に、樹脂の酸価については10～150の範囲で使用するのが好ましく、30～120の範囲がより好ましく、50～90の範囲で使用することが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の感光性組成物を含有する光重合性感光層には、上記した成分の他に、感光性平版印刷版の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性二重二重結合単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加することが望ましい。適当な重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等があげられる。

【 0 0 5 1 】

重合防止剤の添加量は、上記組成物の全固形分の質量に対して、約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加したり、塗布後の乾燥の過程で感光性層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%～約10%が好ましい。

【 0 0 5 2 】

また、着色剤も使用することができ、着色剤としては、市販のものを含め従来

公知のものが好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編（誠文堂新光社）、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。

#### 【 0 0 5 3 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料（二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等）及び有機顔料（アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノ系、アントランスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等）が挙げられる。

#### 【 0 0 5 4 】

これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収を持たない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が 0. 0 5 以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し 0. 1 ～ 1 0 質量% が好ましく、より好ましくは 0. 2 ～ 5 質量% である。

#### 【 0 0 5 5 】

露光光源として、アルゴンレーザー（4 8 8 n m）又は S H G - Y A G レーザー（5 3 2 n m）を使用する場合には、上記の感光波長領域での顔料吸収及び現像後の可視画性の観点から、紫色顔料、青色顔料を用いるのが好ましい。このようなものとしては、例えばコバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、フォナトーンブルー 6 G、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルーファーストスカイブルー、インダンスレンブルー、インジゴ、ジオキサンバイオレット、イソピオランスロンバイオレット、インダンスロンブルー、インダンスロン B C 等を挙げることができる。これらの中で、より好ましくはフタロシアニンブルー、ジオキサンバイオレットである。

#### 【 0 0 5 6 】

また、上記組成物は、本発明の性能を損わない範囲で、界面活性剤を塗布性改

良剤として含有することが出来る。その中でも好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

【 0 0 5 7 】

また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の 1 0 % 以下が好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、本発明に係る光重合性感光層の感光性組成物を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、s e c -ブタノール、イソブタノール、n -ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 5 -ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シユウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

【 0 0 5 9 】

本発明に係る光重合性感光層の上側には、保護層を設けることが好ましい。該保護層（酸素遮断層）は、後述の現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、また、ポリビニルピロリドンは隣接する感光層との接着性を確保する効果を有する。

【 0 0 6 0 】

上記 2 種のポリマーの他に、必要に応じ、ポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリア



クリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。

【0061】

本発明に係る平版印刷版では、感光層と保護層間の剥離力が35 mN/mm以上であることが好ましく、より好ましくは50 mN/mm以上、更に好ましくは75 mN/mm以上である。好ましい保護層の組成としては特願平8-161645号に記載されるものが挙げられる。

【0062】

本発明における剥離力は、保護層上に十分大きい粘着力を有する所定幅の粘着テープを貼り、それを平版印刷版材料の平面に対して90度の角度で保護層と共に剥離する時の力を測定することにより求めることができる。

【0063】

保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有することができる。上記保護層組成物を適当な溶剤に溶解し感光層上に塗布・乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤の主成分は水、あるいはメタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。

【0064】

保護層の厚みは0.1～5.0 μmが好ましく、特に好ましくは0.5～3.0 μmである。

【0065】

本発明に係る支持体は、親水性表面を有する、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、また、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が使用でき、また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であってもかまわない。

【0066】

支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン

、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【 0 0 6 7 】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2～0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10～100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10～100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10～100 $\mu$ mの研磨剤粒子を、100～200 $\mu$ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【 0 0 6 9 】

上記の機械的粗面化法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸

等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号公報、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。この粗面化法は、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。この粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1 \sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $10 \sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、

磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【 0 0 7 2 】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ 、更には $200 \sim 1000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。

【 0 0 7 3 】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【 0 0 7 4 】

機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

【 0 0 7 5 】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び／又は磷酸等を10～50%の濃度で含む水

溶液を電解液として、電流密度  $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第 1, 4 1 2, 7 6 8 号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同 3, 5 1 1, 6 6 1 号公報に記載されている磷酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を一種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$  が適当であり、好ましくは  $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を磷酸クロム酸溶液（磷酸 85% 液：35 ml、酸化クロム（IV）：20 g を 1 L の水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

## 【0076】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

## 【0077】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平 5 - 3 0 4 3 5 8 号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

## 【0078】

調製された感光性組成物（感光層塗布液）は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、感光性平版印刷版材料を作製することが出来る。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコータ法、ブレードコータ法、ワイヤバー法、ナイフコータ法、ディップコータ法、リバースロールコータ法、グラビヤコータ法、キャストコーティング法、カーテンコータ法及び押し出しコータ法等を挙げることが出来る。

## 【0079】

感光層の乾燥温度は、低いと十分な耐刷性を得ることが出来ず、又高過ぎるとマランゴニーを生じてしまうばかりか、非画線部のカブリを生じてしまう。好ましい乾燥温度範囲としては、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは、90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。

#### 【0080】

本発明の感光性平版印刷版に画像露光する光源としては、例えば、レーザー、発光ダイオード、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。

#### 【0081】

一括露光する場合には、光重合性感光層上に、所望の露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、露光すればよい。

#### 【0082】

発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能であり好ましい。この場合は、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うことができる。

#### 【0083】

レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

#### 【0084】

レーザー光源としては、アルゴンレーザー、He-Neガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等を何れも好適に用いることが可能であるが、本発明においては、InGaN系やZnSe系の材料を用い、380～430nm域で連続発振可能な半導体レーザーを用いることが、本発明の効果をいかに発揮

する上で、特に好ましい。

【 0 0 8 5 】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーと  $f \theta$  レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

【 0 0 8 6 】

本発明においては、平版印刷版に画像を露光した後、現像処理する前または現像処理しながら感光性平版印刷版材料を加熱処理することが好ましい。この様に加熱処理することで、感光層と支持体の接着性が向上し、本発明に係る発明の効果を向上させることができる。

【 0 0 8 7 】

本発明に係るプレヒートは、例えば、感光性平版印刷版材料を現像処理する自動現像装置において、現像処理時に搬走される感光性平版印刷版を現像前に所定の温度範囲に加熱するプレヒートローラによる加熱する方法を挙げることができる。例えば、プレヒートローラは、内部に加熱手段を有する少なくとも1つのローラを含む1対のローラからなり、加熱手段を有するローラとしては、熱伝導率の高い金属（例えば、アルミニウム、鉄等）からなる中空パイプの内部に発熱体としてニクロム線等を埋設し、該金属パイプの外側面をポリエチレン、ポリスチレン、テフロン（R）等のプラスチックシートで被覆したものを使用することができる。また、こうしたプレヒートローラの詳細については、特開昭64-80962号公報を参照することができる。

【 0 0 8 8 】

本発明における当該プレヒートは、70～180℃で、3～120秒程度行うことが好ましい。

【0089】

画像露光した感光層は露光部が硬化する。これをアルカリ現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され画像形成が可能となる。この様な現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えばケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ現像液が挙げられる。

【0090】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-*i*-プロピルアミン、ジ-*i*-プロピルアミン、トリ-*i*-プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ-*i*-プロパノールアミン、ジ-*i*-プロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

【0091】

これらのアルカリ剤は、単独または2種以上組合せて用いられる。また、該現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0092】

本発明に係る水溶液は、基本的に、 $\text{SiO}_2$ 換算でのケイ酸濃度が1.0質量％で、 $\text{pH}$  8.5～12.5の範囲である水溶液が好ましく、該水溶液は、他の添加剤を含有していてもよい。また、当該水溶液に、更に界面活性剤を0.1質量％以上5.0質量％以下の範囲で含有する水溶液がより好ましい。また、本発明に係る水溶液は、上記する現像液の成分を含有することも好ましい。



## 【 0 0 9 3 】

## 【実施例】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様は、これらに限定されるものでない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

## 【 0 0 9 4 】

## 実施例 1

## 《高分子結合剤：アクリル系共重合体 1 の合成》

窒素気流下の三ツ口フラスコに、メタクリル酸 3 0 部、メタクリル酸メチル 5 0 部、アクリロニトリル 1 0 部、メタクリル酸エチル 1 0 部、イソプロピルアルコール 5 0 0 部及び  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 3 部を入れ、窒素気流中 8 0 °C のオイルバスで 6 時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で 1 時間還流を行った後、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド 3 部及びグリシジルメタクリレート 2 5 部を加えて 3 時間反応させ、アクリル系共重合体 1 を合成した。GPC を用いて測定した重量平均分子量は約 3 5, 0 0 0、DSC (示差熱分析法) を用いて測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は約 8 5 °C であった。また、1 6 0 °C、3 時間の加熱で乾固させた際の質量変化から求めた固形分濃度は、2 0 質量% であった。

## 【 0 0 9 5 】

## 《感光性平版印刷版の作製》

## (支持体の作製)

厚さ 0. 2 4 mm のアルミニウム板 (材質 1 0 5 0、調質 H 1 6) を、6 5 °C に保たれた 5 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1 分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、2 5 °C に保たれた 1 0 % 塩酸水溶液中に 1 分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0. 3 質量% の硝酸水溶液中で、2 5 °C、電流密度  $1 0 0 \text{ A} / \text{d m}^2$  の条件下に交流電流により 6 0 秒間、電解粗面化を行った後、6 0 °C に保たれた 5 % 水酸化ナトリウム水溶液中で 1 0 秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、1 5 % 硫酸溶液中で、2 5 °C、電流密度  $1 0 \text{ A} / \text{d m}$

2、電圧 1 5 V の条件下に 1 分間陽極酸化処理を行い、更に 1 % ポリビニルホスホン酸を用いて 7 5 °C で親水化処理を行って支持体を作製した。この時、表面の中心線平均粗さ (R a) は 0 . 6 5 μ m であった。

## 【 0 0 9 6 】

(支持体への下引き層設置)

上記作製した支持体上に、下記組成の下引層塗工液を、乾燥時 0 . 1 g / m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布した後、9 0 °C で 1 分間乾燥し、更に 1 1 0 °C で 3 分間の加熱処理を行って、下引き済み支持体を作製した。

## 【 0 0 9 7 】

<下引層塗工液>

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1 部
メチルエチルケトン	8 0 部
シクロヘキサノン	1 9 部

(感光性平版印刷版の作製)

上記下引き済み支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液 1 を乾燥付量として 1 . 4 g / m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布し、9 5 °C で 1 . 5 分間乾燥した。その後、更に感光層上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥付量として 1 . 8 g / m<sup>2</sup> になるようアプリケーションで塗布し、7 5 °C で 1 . 5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版 1 ~ 1 5 を作製した。

## 【 0 0 9 8 】

<光重合性感光層塗工液 1>

アクリル系共重合体 1	4 0 . 0 部
分光増感色素 1	1 . 0 部
分光増感色素 2	1 . 0 部
イルガキュア 7 8 4 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社)	4 . 0 部
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4 . 0 部
表 1 に記載のトリアジン化合物 (但し、試料 1 1 ~ 1 3、1 5 は未添加)	1 . 0 部

表 1 に記載の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体	2 0 . 0 部
NKオリゴU-4HA（新中村化学製）	1 0 . 0 部
NKエステル4G（新中村化学製）	1 0 . 0 部
フタロシアニン顔料（MHI 454：御国色素社製）	6 . 0 部
2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（スミライザーGS：住友3M社製）	0 . 5 部
弗素系界面活性剤（F-178K；大日本インキ社製）	0 . 5 部
メチルエチルケトン	8 0 部
シクロヘキサノン	8 2 0 部

なお、表 1 に記載の試料 1 4、1 5 の作製で用いた付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体である単量体 A の詳細は、以下の通りである。

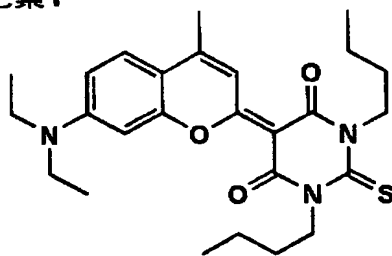
【0099】

単量体 A：エチルジエタノールアミン（1 モル）、ヘキサメチレンジイソシアネート（2 モル）及び MH-2（2 モル）との反応生成物

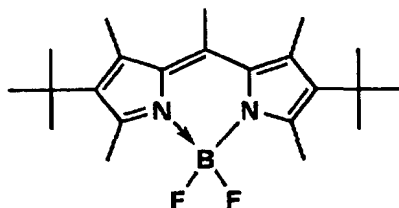
【0100】

【化 4】

分光増感色素 1



分光増感色素 2



## 【 0 1 0 1 】

## 〈酸素遮断層塗工液〉

ポリビニルアルコール（GL-05：日本合成化学社製）	89部
水溶性ポリアミド（P-70：東レ社製）	10部
界面活性剤（サーフィノール465：日信化学工業社製）	0.5部
水	900部

## 《感光性平版印刷版の評価》

## （感度の測定）

上記作製した各感光性平版印刷版に、532nmの光源を備えたプレートセッター（ターガーキャット：ECRM社製）を使用し、2400dpiで露光を行った。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。露光パターンは、100%画像部と、175lpi（lpiとは、2.54cm当たりの線の数を表す。）が50%のスクエアドットを使用した。露光後、平版印刷版を105℃で10秒加熱処理するプレヒート部、現像前に酸素遮断層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液（GW-3：三菱化学社製を2倍希釈したもの）処理部を備えたCTP自動現像機（PHW23-V：Technigraph社製）で現像処理を行い、現像済の平版印刷版1～13を作製した。

## 【 0 1 0 2 】

感度は、平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、記録エネルギーともいう）を感度1と定義した。なお、感度値としては、最低量の露光エネルギー量（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）が低いほど感度が高いことを表す。

## 【 0 1 0 3 】

## 〈現像液組成〉

Aケイ酸カリウム	8.0質量%
ニューコールB-13（日本乳化剤社製）	3.0質量%
苛性カリ	pH=12.3となる添加量

## (保存性：感度安定性の評価)

未露光の各感光性平版印刷版試料を遮光、防湿包装を施した後、55℃で8時間の加熱処理と、5℃で16時間の冷却処理とを、それぞれ3回づつ繰り返した後、上記の方法と同様にして保存処理後の記録エネルギーを測定し、これを感度2とした。前記求めた感度1と保存処理後の感度2との感度差( $\Delta$ 感度=感度2-感度1)を求め、これを保存性の評価指標とした。保存処理前後での記録エネルギーの差が小さい程、保存性が良好であることを表す。

## 【0104】

## (耐刷性の評価)

175線の画像を適正露光量条件で露光した後、上記と同様の方法で現像して作製した各平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製 DAIYA1F-1)で、コート紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ”ナチュラルス100”)及び湿し水(東京インク(株)製H液SG-51濃度1.5%)を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を求め、これを耐刷性の指標とした。

## 【0105】

以上のようにして得られた各評価結果を表1に示す。

## 【0106】

【表 1】

試料 番号	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	トリアジン化合物	感度 1 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	保存処理後の感度 2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	保存性: $\Delta$ 感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	耐刷性 (枚数)	備 考
1	例示化合物 M-1	例示化合物 TA-7	80	90	10	30 万枚以上	本発明
2	例示化合物 M-2	例示化合物 TA-7	80	100	20	30 万枚以上	本発明
3	例示化合物 M-3	例示化合物 TA-7	120	130	10	30 万枚以上	本発明
4	例示化合物 M-4	例示化合物 TA-7	80	110	30	30 万枚以上	本発明
5	例示化合物 M-5	例示化合物 TA-7	60	80	20	30 万枚以上	本発明
6	例示化合物 M-6	例示化合物 TA-7	100	100	0	30 万枚以上	本発明
7	例示化合物 M-7	例示化合物 TA-7	120	130	10	30 万枚以上	本発明
8	例示化合物 M-2	例示化合物 TB-12	90	100	10	30 万枚以上	本発明
9	例示化合物 M-3	例示化合物 TB-12	120	130	10	30 万枚以上	本発明
10	例示化合物 M-4	例示化合物 TB-12	90	110	20	30 万枚以上	本発明
11	例示化合物 M-2	—	120	150	30	25 万枚	本発明
12	例示化合物 M-3	—	150	180	30	25 万枚	本発明
13	例示化合物 M-4	—	120	160	40	25 万枚	本発明
14	単量体 A	例示化合物 TA-7	180	260	80	17 万枚	比較例
15	単量体 A	—	250	400	150	14 万枚	比較例

【0107】

表 1 より明らかなように、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体とし

て本発明に係る化合物を含有する感光層を設けた試料は、比較例に対して、532 nmにおける感度が高く、かつ保存性（感度安定性）、耐刷性に優れていることが分かる。

## 【0108】

## 実施例 2

実施例 1 に記載の感光性平版印刷版の作製方法において、光重合性感光層塗工液として、下記組成の光重合性感光層塗工液 2 を用いた他は同様にして感光性平版印刷版試料 21～27 を作製した。

## 【0109】

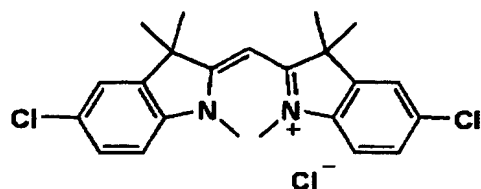
## （光重合性感光層塗工液 2）

アクリル系共重合体 1	40.0 部
分光増感色素 3	1.0 部
分光増感色素 4	1.0 部
分光増感色素 5	1.0 部
テトラブチルアンモニウム ブチルトリナフチルボレート	4.0 部
表 2 記載のトリアジン化合物	1.0 部
表 1 記載の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体	20.0 部
NKオリゴU-4HA（新中村化学社製）	10.0 部
NKエステル 4G（新中村化学社製）	10.0 部
フタロシアニン顔料（MHI 454：御国色素社製）	6.0 部
2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（スミライザーGS：住友3M社製）	0.5 部
弗素系界面活性剤（F-178K；大日本インキ社製）	0.5 部
メチルエチルケトン	80 部
シクロヘキサノン	820 部

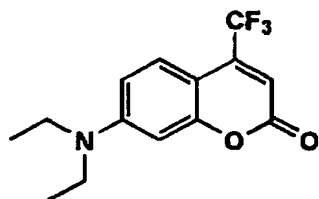
## 【0110】

【化 5】

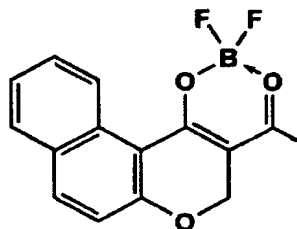
分光増感色素3



分光増感色素4



分光増感色素5



【0 1 1 1】

(感光性平版印刷版の評価)

実施例 1 に記載の感光性平版印刷版の評価方法において、露光条件として 4 0 8 n m、3 0 m W 出力のレーザーを備えた光源を備えたプレートセッター（タイガーキャット：E C R M 社製改造品）に変更した以外は同様にして露光及び現像処理を行った後、感度の測定、保存性の評価（感度安定性）及び耐刷性の評価を行い、得られた結果を表 2 に示す。

【0 1 1 2】



【表 2】

試料 番号	付加重合可能なエチレン性 二重結合含有単量体	トリアジン化合物	感度 1 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	保存処理後の感度 2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	保存性： $\Delta$ 感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	耐刷性 (枚数)	備 考
21	例示化合物 M-2	例示化合物 TA-7	30	35	5	30 万枚以上	本発明
22	例示化合物 M-3	例示化合物 TA-7	30	35	5	30 万枚以上	本発明
23	例示化合物 M-4	例示化合物 TA-7	40	40	0	30 万枚以上	本発明
24	例示化合物 M-3	例示化合物 TA-12	25	30	5	30 万枚以上	本発明
25	例示化合物 M-4	例示化合物 TA-12	30	35	5	30 万枚以上	本発明
26	例示化合物 M-4	例示化合物 TB-12	35	40	5	30 万枚以上	本発明
27	単量体 A	例示化合物 TA-7	40	65	25	15 万枚	比較例

【0 1 1 3】

表 2 より明らかなように、付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体とし

て本発明に係る化合物を含有する感光層を設けた試料は、比較例に対して、露光波長として408nmにおいても、実施例1の結果と同様に、到達感度が高く、かつ保存性（感度安定性）、耐刷性に優れていることが分かる。

【0114】

【発明の効果】

本発明により、高感度で、かつ保存安定性及び耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、高感度で、かつ保存安定性及び耐刷性に優れた感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供することにある。

【解決手段】 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 光重合開始剤、C) 高分子結合剤を含有する感光性組成物において、該A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールと芳香族ジイソシアネートと分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物との反応生成物であることを特徴とする感光性組成物。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 9 3 2 7 2
受付番号	5 0 2 0 0 9 6 8 3 5 7
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 7 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 7月 2日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社